

B e s c h r e i b u n g

Indolylthiazoliumazofarbstoffe enthaltendes Färbemittel für Keratinfasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur Färbung von Keratinfasern, beispielsweise Wolle, Pelze und Haare, enthaltend Indolylthiazoliumazofarbstoffe.

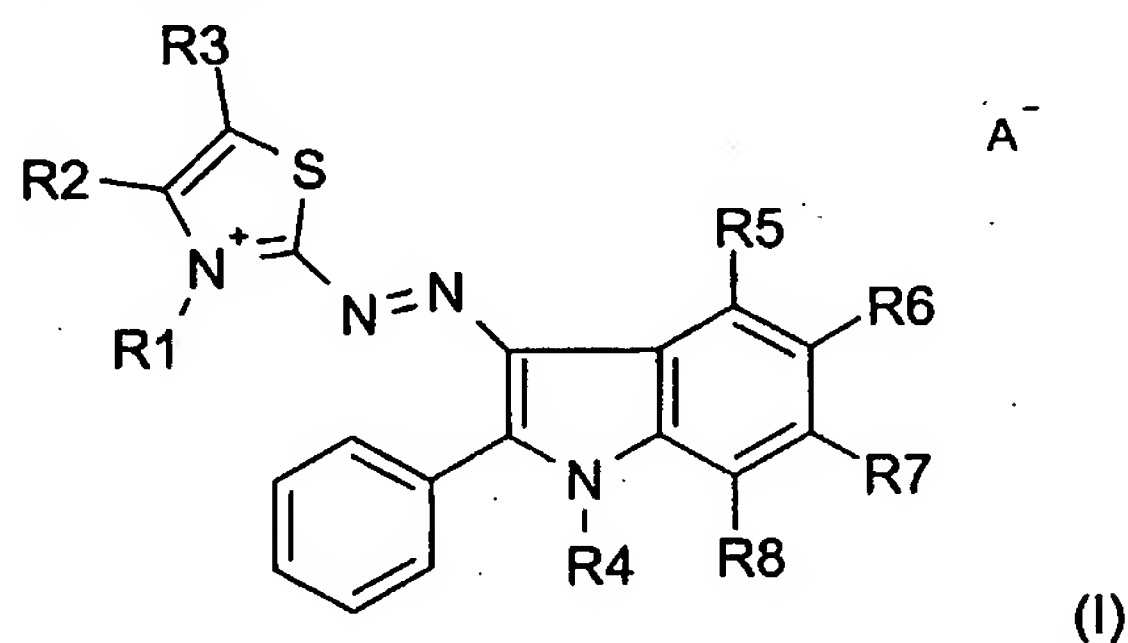
Für die farbverändernde Behandlung von Keratinfasern werden in der Regel zwei Färbeverfahren angewendet. Im ersten Verfahren wird die Färbung mit sogenannten oxidativen oder permanenten Färbemitteln unter Verwendung einer Mischung aus verschiedenen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und eines Oxidationsmittels erzeugt. Bei Bedarf können bei diesem Verfahren zur Abrundung des Färbeergebnisses oder zur Erzeugung von besonderen Farbeffekten sogenannte direktziehende (nicht-oxidative) Farbstoffe zugesetzt werden. Das zweite Verfahren bedient sich ausschließlich direktziehender Farbstoffe, die in einer geeigneten Trägermasse auf die Fasern aufgebracht werden. Dieses Verfahren ist einfach anzuwenden, ausgesprochen schonend und zeichnet sich durch eine geringe Schädigung der Keratinfaser aus. An die hierbei verwendeten direktziehenden Farbstoffe werden eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. So müssen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die Erzielung von Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen, was unter anderem auch eine ausreichende Wasserlöslichkeit voraussetzt. Außerdem wird für die erzielten Färbungen eine gute Lichtechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit gefordert.

Die Vorteile von direktziehenden gegenüber oxidativen Färbungen liegen in der im allgemeinen geringeren Haarschädigung, da normalerweise mit niedrigeren pH-Werten (kleiner 9) und ohne Oxidationsmittel gearbeitet

wird. Verschiedentlich werden Direktzieher auch als Nuancierhilfen in oxidativen Färbemitteln eingesetzt. Für ein direktziehendes (nicht-oxidatives) Färbemittel für Keratinfasern wird in der Regel eine Kombination von verschiedenen nicht-oxidativen Farbstoffen benötigt. Da die Auswahl an in Färbemitteln für Keratinfasern einsetzbaren Farbstoffen beschränkt ist, besteht weiterhin ein Bedarf an derartigen Farbstoffen.

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Indolylthiazoliumazofarbstoffe Keratinfasern intensiv rot bis violett färben und eine besonders gute Lichtechtheit und Schweißbeständigkeit aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens einen Indolylthiazoliumazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) enthält,



wobei

R1 eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-

(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe darstellt,

R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-hydroxyalkylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe darstellen;

R4 Wasserstoff, eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe darstellt;

R5, **R6**, **R7**, und **R8** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe oder eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe darstellen; und

A⁻ gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

Unter den vorgenannten Verbindungen der Formel (I) sind solche bevorzugt, bei denen **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe ist und **R4** gleich Wasserstoff, einer gesättigten oder unge-

sättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer substituierten oder unsubstituierten Phenylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) bei denen R₁ gleich einer gesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe und R₄ gleich Wasserstoff, einer gesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, oder einer unsubstituierten Phenylgruppe ist.

A⁻ ist vorzugsweise gleich Chlorid, Bromid, Jodid, Hydrogensulfat, Sulfat, Toluolsulfonat, Benzolsulfonat, Monomethylsulfat, Hexafluorphosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, Formiat, Acetat oder Propionat, wobei das Chloridion, das Bromidion und das Monomethylsulfation besonders bevorzugt sind.

Als geeignete Verbindung der allgemeinen Formel (I) können beispielsweise genannt werden:

3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid,
3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid,
3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-

1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium- monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-nitro-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-nitro-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-nitro-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium- monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-

1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-5-nitro-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-5-nitro-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-5-nitro-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid,

2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,4-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-chlorid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-bromid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3,4,5-trimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 5-Brom-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 5-Brom-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-chlorid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-bromid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methoxy-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Diethylamino-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-chlorid, 5-Diethylamino-2-[(1-ethyl-

2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-bromid, 5-Diethylamino-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-chlorid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-bromid, 2-[(1-Ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-methyl-5-nitro-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Diethylamino-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-5-nitro-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-5-

nitro-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-5-nitro-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-4-methyl-thiazolium-chlorid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-4-methyl-thiazolium-bromid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-4-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methyl-thiazolium-chlorid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methyl-thiazolium-bromid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methyl-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-4,5-dimethyl-thiazolium-chlorid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-4,5-dimethyl-thiazolium-bromid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-4,5-dimethyl-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methoxy-thiazolium-chlorid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methoxy-thiazolium-bromid, 3-Ethyl-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-5-methoxy-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Ethyl-5-diethylamino-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Ethyl-5-diethylamino-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Ethyl-5-diethylamino-2-[(1-ethyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Ethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Ethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Ethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Methyl-2-phenyl-1H-indol-3-

yl)azo]-3-propyl-thiazolium-chlorid, 2-[(1-Methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-propyl-thiazolium-bromid, 2-[(1-Methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-propyl-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Hydroxyethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Hydroxyethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Hydroxyethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 2-[(1-Methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-(2-propenyl)-thiazolium-chlorid, 2-[(1-Methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-(2-propenyl)-thiazolium-bromid und 2-[(1-Methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-3-(2-propenyl)-thiazolium-monomethylsulfat.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-

yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-

yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3, 4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid und 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat.

Die Verbindungen der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, enthalten.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann neben den Farbstoffen der Formel (I) zusätzlich noch weitere bekannte direktfärbende Farbstoffe aus der Gruppe bestehend aus Nitrofarbstoffen, Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Triphenylmethanfarbstoffen, alleine oder im Gemisch miteinander, enthalten, beispielsweise 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol, (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC

Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol, 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitrodiphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin,

6-(Ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol, (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid, (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-((2-aminoethyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol, (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-((2-hydroxyethyl)amino)-1-nitrobenzol, 2,4-Dinitro-1-hydroxy-naphthalin. 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon,

7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl)imino)-4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl)harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)amino)-5-((2-hydroxyethyl)amino)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 1,3-Bis(dicyanomethylen)indan, 9-(Dimethylamino)-benzo[a]-phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl)-(4-(methyl-phenylamino)-naphthalin-1-yl)carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015; Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), Basic Blue No. 77, 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethyl-

amino)phenyl][4-(methyldamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethyldamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethyldamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethyldammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaminium-chlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethyldammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethyldammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 2-((4-Aminophenyl)azo)-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Orange No. 31), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethyldamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 1,3-Dimethyl-2-((4-dimethyldamino)phenyl)azo-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red No. 51), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethyldammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethyldammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethyldamino)phenyl]iminomethan-hydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), 1-Methyl-4-((methyl-phenylhydrazono)methyl)-pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow No. 87), Bis[4-(diethyldamino)phenyl]-phenylcarbenium-hydrogensulfat(1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethyldamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-

methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methyl-amino)-9,10-anthrachinon-chlorid, 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol, (Disperse Black No. 9), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol, (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 2-[(4-(Acetyl-amino)phenyl)azo]-4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)-2-methylphenyl)azo]-5-nitro-1,3-thiazol (CI111935; Disperse Blue No. 106), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-Dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13, Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-Trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4-[(4-Amino-3-sulfophenyl)azo]benzolsulfonsäure-Dinatriumsalz (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)-amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-Mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2-Hydroxy-naphthalin-1-yl)azo]-3-methyl-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI15575; Acid Orange No. 8), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-Natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro-(isobenzofuran-1(3H)-9'-(9H)xanthen)-3-on (CI45425, D&C Orange No. 10), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-

Dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3-[(2-methoxy-phenyl)azo]-1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid Red No. 4), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-Trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-Trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetrajodo-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-Dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)-phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]-xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-Dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-[(2-hydroxy-naphth-1-yl)azo]-5-nitrobenzolsulfonsäure-Mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)-amino)phenyl]-carbenium-Dinatriumsalz, Betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 3-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)azo]-2-naphthalincarbonsäure-Dinatriumsalz (CI15850; D&C Red No. 6), 6-Hydroxy-5-[(2-methoxy-5-methyl-4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalin-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI16035; FD&C Red 40), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-Dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxy-

naphth-1-yl)-carbenium-inneres Salz, Mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-Natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 3,3-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-4,5,6,7-tetrabrom-2,1(3h)-benzoxathiol-1,1-dioxid, 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylum-inneres Salz, Mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-Natriumsalz (CI60730; D&C Violet No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-Chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-Dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)-azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-Tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).

Die vorstehend genannten direktziehenden Farbstoffe können in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein, wobei der Gesamtgehalt an Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel vorzugsweise etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,1 bis 8 Gewichtsprozent, beträgt.

Selbstverständlich können dem erfindungsgemäßen Färbemittel auch Oxidationsfarbstoffvorstufen (Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen), wie zum Beispiel o,p,m-Phenylendiamine, o,p,m-Aminophenole, Diphenole oder 4,5-Diamino-pyrazole, sowie geeignete Oxidationsmittel (insbesondere Wasserstoffperoxid und dessen Addukte) zugesetzt werden.

Diese zusätzlichen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen können in dem Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein, eine Creme, ein Gel, eine tensidhaltige schäumende Lösung (Shampoo, Aerosol), eine Emulsion oder ein anderer für die Anwendung auf dem Haar geeigneter, wasserhaltiger Träger sein. Es ist ebenfalls möglich, dass das erfindungsgemäße Färbemittel in Form von Pellets, Granulaten oder Pulvern vorliegt, die vor der Anwendung in einer wässrigen Zubereitung –beispielsweise in Wasser oder einer wässrigen Oxidationsmittelzubereitung- gelöst werden.

Die Zusammensetzung dieser Mittel stellt eine Mischung der Farbstoffkomponente mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische einwertige oder mehrwertige Alkohole, deren Ester und Ether, beispielsweise Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4C-Atomen, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Butanol, Isobutanol, zweiwertige und dreiwertige Alkohole, insbesondere solche mit 2 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Polyalkylenglykole, wie Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol, niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonopropylether, Ethylenglykolmonobuthylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykolmonomethylether oder Triethylenglykolmonoethylether, Ketone und Ketoalkohole, insbesondere solche mit 3 bis 7 C-Atomen, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylphenylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, und Diacetonalkohol, Ether, wie zum Beispiel Dibuthylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropylether, Ester wie zum Beispiel Ethylformiat, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Phenylacetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, und Essigsäurehydroxyethylester, Amide wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, sowie Harnstoff, Tetramethylharnstoff und Thiodiglykol.

Weiterhin können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren, nichtionogenen oder zwitterionischen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkyl-

sulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphe-nole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylpolyglucoside, Verdickungsmittel wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Vaseline, Paraffinöl, Fettsäuren, und andere Fettkomponenten in emulgierter Form, wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, Guargummi, Xanthangummi, Johannisbrotkernmehl, Pektin, Dextran, Agar-Agar, Amylose, Amylopek-tin, Dextrine, Tone oder vollsynthetische Hydrokolloide wie zum Beispiel Polyvinylalkohol, sowie außerdem Pflegestoffe wie Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure, wasserlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Provitamine, Vitamine, Pflanzenextrakte, Zucker und Betain, Hilfstoffe wie Feuchthaltmittel, Elektrolyte, Antioxidantien, Fettamide, Sequestrierungsmittel, filmbildende Agentien und Konservierungsmittel, enthalten sein. Neben Wasser kann auch ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel oder ein Gemisch derartiger Lösungsmittel sowie ein Wasser/Lösungsmittel-Gemisch verwendet werden.

Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Das erfindungsgemäße Färbemittel weist einen pH-Wert von etwa 3 bis 11, vorzugsweise etwa 3 bis 10 auf. Zur Einstellung des erfindungsgemäßen pH-Wertes sind sowohl organische als auch anorganische Säuren oder Basen geeignet. Als geeignete Säuren sind insbesondere die folgenden Säuren zu nennen: α -Hydroxycarbonsäuren; wie zum Beispiel Glykolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure; Ascorbin-

säure; Gluconsäurelacton; Essigsäure; Salzsäure oder Phosphorsäure, sowie Mischungen dieser Säuren. Als geeignete Basen sind insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$), Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak und andere organische Amine wie Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-N-ethanolamin, N-Methyl-N,N-diethanolamin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-ethanolamin, Di-2-(2-hydroxyethoxy)-ethanamin und Tri-2-(2-hydroxyethoxy)-ethanamin, zu nennen. Die Einstellung von alkalischen pH-Werten erfolgt vorzugsweise mit Ammoniak und/oder Monoethanolamin.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Färbemittels erfolgt in der Regel indem man eine für die Haarfärbung ausreichende Menge, je nach Haarlänge etwa 30 bis 120 Gramm, des Haarfärbemittels auf das Haar aufträgt, das Haarfärbemittel bei etwa 15 bis 50 Grad Celsius, vorzugsweise 30 bis 40 Grad Celsius, etwa 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, einwirken läßt, das Haar anschließend gründlich mit Wasser ausspült, gegebenenfalls mit einem Shampoo wäscht und abschließend trocknet.

Das vorstehend beschriebene Färbemittel kann weiterhin für kosmetische Mittel übliche natürliche oder synthetische Polymere beziehungsweise modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs enthalten, wodurch gleichzeitig mit der Färbung eine Festigung der Haare erreicht wird. Solche Mittel werden im allgemeinen als Tönungsfestiger oder Farbfestiger bezeichnet.

Von den für diesen Zweck in der Kosmetik bekannten synthetischen

Polymeren seien beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder Polyacrylverbindungen wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure, basische Polymerisate von Estern der Polyacrylsäure, Polymethylacrylsäure und Aminoalkoholen beispielsweise deren Salze oder Quaternisierungsprodukte, Polyacrylnitril, Polyvinylacetate sowie Copolymerisate aus derartigen Verbindungen, wie zum Beispiel Polyvinylpyrrolidon-Vinylacetat, erwähnt; während als natürliche Polymere oder modifizierte natürliche Polymere beispielsweise Chitosan (entacetyliertes Chitin) oder Chitosanderivate, eingesetzt werden können.

Die vorgenannten Polymere können in dem erfindungsgemäßen Mittel in der für solche Mittel üblichen Mengen, insbesondere in einer Menge von etwa 1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Tönungsfestigers oder Farbfestigers beträgt vorzugsweise etwa 4 bis 10.

Die Anwendung des Haarfärbemittels mit zusätzlicher Festigung erfolgt in bekannter und üblicher Weise durch Befeuchten des Haares mit dem Festiger, Festlegen (Einlegen) des Haares zur Frisur und anschließende Trocknung.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine hervorragende, gleichmäßige, intensive und dauerhafte rote bis violette Färbung der Keratinfasern, beispielsweise menschlicher Haarn, Wolle oder Pelzen, mit einer besonders guten Lichtehtheit und Schweißbeständigkeit.

Die Farbstoffe der Formel (I) sind zum Teil an sich bekannt. Sie können in Analogie zu bekannten Herstellungsverfahren, wie zum Beispiel via

Azokupplung von 2-Aminothiazolderivaten mit Indol-Derivaten, und nachfolgende Quaternisierung hergestellt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne diesen hierauf zu beschränken.

Beispiele

Färbebeispiele 1 bis 9

2,5 mmol	Verbindung der Formel (I) gemäß Tabelle 1
12,5 g	Ethanol
10,0 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf die erwünschten pH-Werte eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbe- mittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeß- werte nach dem Färben
1	3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,2	rot	L= 29,61 a= 47,13 b= 19,96
2	3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,6	rot-violett	L= 31,15 a= 46,96 b= 15,86
3	3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,5	rot-violett	L= 27,93 a= 42,70 b= 14,21
4	3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,6	violett	L=25,42 a= 37,65 b= 6,95
5	5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	5,9	violett-rosa	L= 35,87 a= 46,89 b= 4,09
6	5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-	7,3	violett-aubergine	L= 24,17 a= 36,57 b= 1,55

	monomethylsulfat			
7	3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	3,2	rot	L= 42,66 a= 36,46 b= 16,15
8	3-Methoxy-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazoliummonomethylsulfat	3,1	rosa	L= 61,06 a= 25,74 b= 8,08
9	3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	6,2	rot	L= 28,51 a= 45,89 b= 17,46

Färbebeispiele 10 bis 15

0,625 mmol Verbindung der Formel (I) gemäß Tabelle 2
 0,625 mmol kationischer Farbstoff gemäß Tabelle 2
 5,0 g Ethanol
 4,0 g Decylglucosid
 0,2 g Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz
 ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf die gewünschten pH-Werte eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30

Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und so-
dann getrocknet.

Die Einsatzmengen der Farbstoffe sowie die Färbeergebnisse sind
in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Bsp.	Verbindung der Formel (I) /kationischer Farbstoff	pH Wert des Färbe- mittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeß- werte nach dem Färben
10	3-Methyl-2-[(1-methyl-2- phenyl-1H-indol-3-yl)azo]- thiazolium- monomethyl- sulfat (0,27 g) Basic Brown 17 (0,25 g)	7,3	rot-orange	L= 29,07 a= 42,07 b= 19,43
11	3-Methyl-2-[(1-methyl-2- phenyl-1H-indol-3-yl)azo]- thiazolium- monomethyl- sulfat (0,27 g) Basic Brown No.16 (0,22 g)	7,2	braun-rot	L= 24,32 a= 25,51 b= 12,99
12	3-Methyl-2-[(1-methyl-2- phenyl-1H-indol-3-yl)azo]- thiazolium- monomethyl- sulfat (0,27 g) Basic Yellow No.57 (0,23 g)	7,1	rot-orange	L= 31,10 a= 46,60 b= 23,20

13	3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium- monomethyl-sulfat (0,27 g) Basic Blue No.99 (0,28 g)	7,1	braun-violett	L= 20,73 a= 11,10 b= 4,80
14	3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium- monomethyl-sulfat (0,27 g) Basic Violet No.2 (0,23 g)	7,3	violett-rot	L= 26,46 a= 43,82 b= 15,49
15	3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium- monomethyl-sulfat (0,27 g) Basic Brown 17 (0,25 g) Basic Yellow No.57 (0,23 g) Basic Blue No.99 (0,28 g)	7,1	braun	L= 25,22 a= 17,27 b= 10,17

Färbebeispiel 16

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I)
5,0 g	Ethanol
4,0 g	Decylglucosid
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak oder Zitronensäure auf die erwünschten pH-Wert eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbemittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeßwerte nach dem Färben
16	3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	7,5	rot	L= 31,7 a= 48,8 b= 23,8

Färbebeispiel 17

2,5 mmol	Farbstoff der Formel (I)
5,0 g	Ethanol
7,5 g	Tegobetain
ad 100,0 g	Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak auf die erwünschten pH-Wert eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbemittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeß- werte nach dem Färben
17	3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	9,7	rot	L= 29,97 a= 42,76 b= 19,45

Färbebeispiel 18

2,5 mmol Farbstoff der Formel (I)
5,0 g Ethanol
7,5 g Laurylethersulfat 28% in Wasser
ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

Die Färbelösung wird gegebenenfalls durch Zugabe von Ammoniak auf die erwünschten pH-Wert eingestellt.

Die Haarfärbung erfolgt indem eine für die Haarfärbung ausreichende Menge des Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt wird. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser ausgespült, mit einem Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser ausgespült und sodann getrocknet.

Die Färbeergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

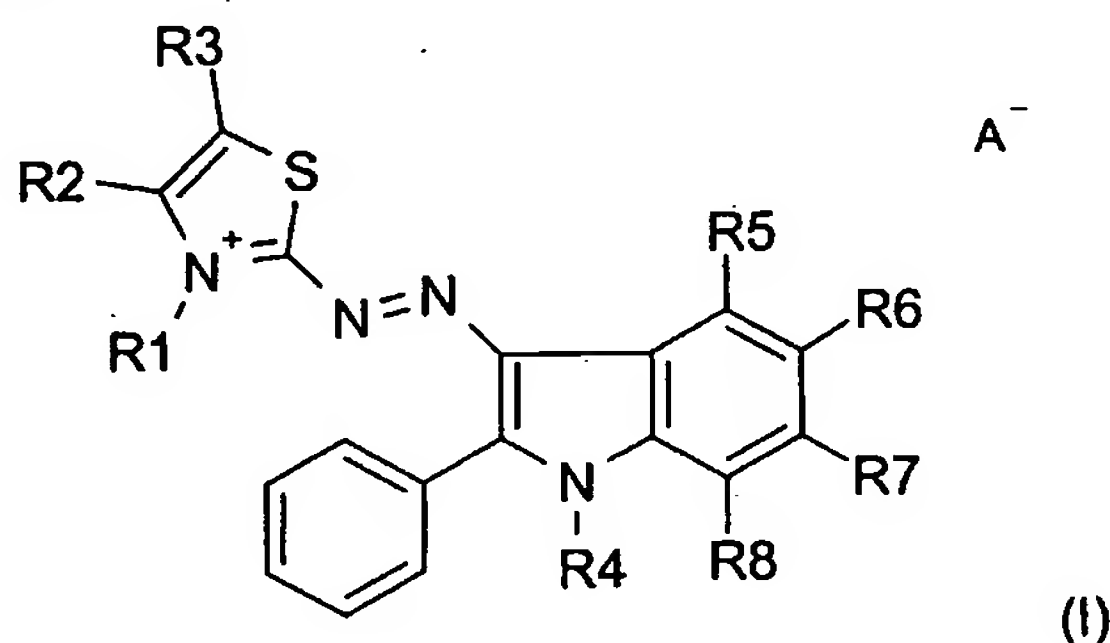
Bsp.	Verbindung der Formel (I)	pH Wert des Färbe- mittels	Farbton nach dem Färben	Farbmeß- werte nach dem Färben
18	3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat	9,0	blass rot	L= 50,44 a= 42,03 b= 18,67

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen $L^*a^*b^*$ -Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbtintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen Indolylthiazoliumazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) enthält,



wobei

R1 eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe darstellt,

R2 und **R3** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Hydroxyalkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₁₂)-hydroxyalkylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe darstellen;

R4 Wasserstoff, eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Amino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Di-(C₁-C₆)-alkylamino-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine Cyano-(C₁-C₁₂)-alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Benzylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Heteroarylgruppe darstellt;

R5, R6, R7, und R8 gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine gesättigte oder ungesättigte (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₁₂)-Alkylamino-Gruppe oder eine Di(C₁-C₁₂)-alkylaminogruppe darstellen; und

A⁻ gleich einem Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** gleich einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe ist und **R4** gleich Wasserstoff, einer gesättigten oder ungesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, einer substituierten oder unsubstituierten Phenylgruppe ist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** gleich einer gesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe und **R4** gleich Wasserstoff, einer gesättigten (C₁-C₁₂)-Alkylgruppe, oder einer unsubstituierten Phenylgruppe ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass **A⁻** gleich einem Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Hydrogensulfat-, Sulfat-, Toluolsulfonat-, Benzolsulfonat-, Monomethylsulfat-, Hexafluorphosphat-,

Hexafluorantimonat-, Tetrafluorborat-, Tetraphenylborat-, Formiat-, Acetat- oder Propionat-Anion ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1-methyl-2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-

thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-
thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-
yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-
thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-
thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-
yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-
thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-yl)azo]-
thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-
yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-
yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(2-phenyl-1H-indol-3-
yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-
1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-
1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(2-phenyl-
1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3-Methyl-2-[(1,2-
diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-
1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3-Methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-
3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-
indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-
3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-
yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-
indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-
3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,5-Dimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-
yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-
indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-
indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 3,4,5-Trimethyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-
indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-
diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-
diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid, 5-Brom-3-methyl-2-[(1,2-
diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-monomethylsulfat,

5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-chlorid, 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-bromid und 5-Methoxy-3-methyl-2-[(1,2-diphenyl-1H-indol-3-yl)azo]-thiazolium-mono-methylsulfat.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen weiteren direktziehende Farbstoff enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der weitere direktziehende Farbstoff in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 4 Gewichtsprozent enthalten ist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorstufen enthält und vor der Anwendung mit einem Oxidationsmittel vermischt wird.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 3 bis 10 aufweist.

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein für kosmetische Mittel übliches natürliches Polymer, synthetisches Polymer oder modifiziertes Polymer natürlichen Ursprungs enthält und in Form eines Tönungsfestigers oder Farbfestigers vorliegt.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CH 567 074 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD) 30 September 1975 (1975-09-30) column 9, line 22 - column 27, line 15.	1-6,8, 10,12 7,9,11
X A	US 4 104 268 A (DORSCH ET AL) 1 August 1978 (1978-08-01) example 78	1-6,8, 10,12 7,9,11
X A	DE 21 14 747 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD) 14 October 1971 (1971-10-14) claims 1-7; examples 5-7	1-6,8, 10,12 7,9,11
X A	BE 768 389 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CY LTD, 15, KITAHAMA-5-CHOME, HIGASHI-KU, OSAKA-SHI,) 3 November 1971 (1971-11-03) pages 19-27; examples 11,12	1-6,8, 10,12 7,9,11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2005

Date of mailing of the international search report

21/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013401

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 567074	A	30-09-1975	JP 48017647 B	31-05-1973
			JP 48028393 B	31-08-1973
			JP 48017508 B	30-05-1973
			CA 984384 A1	24-02-1976
			CH 567074 A5	30-09-1975
			DE 2129271 A1	16-12-1971
			ES 392502 A1	01-07-1974
			GB 1348665 A	20-03-1974
			US 4018756 A	19-04-1977
			ZA 7103630 A	26-01-1972
			TR 16906 A	01-09-1973
			AR 197373 A1	05-04-1974
US 4104268	A	01-08-1978	DE 2228147 A1	20-12-1973
			BE 800677 A1	10-12-1973
			CH 562853 A5	13-06-1975
			CH 568441 B5	31-10-1975
			CH 830773 A	15-04-1975
			FR 2187858 A1	18-01-1974
			GB 1405313 A	10-09-1975
			IT 985347 B	30-11-1974
			JP 49051316 A	18-05-1974
			NL 7307897 A	11-12-1973
DE 2114747	A1	14-10-1971	FR 2083613 A5	17-12-1971
			GB 1325623 A	08-08-1973
BE 768389	A1	03-11-1971	NONE	